

Text Download

마이플더저장

마이플더보기

(54) Compound polymer dielectric membrane and lithium battery made by using said membrane

复合聚合物电解质膜及用此膜制造的锂电池

- (19) 국가 (Country) : CN (China)
- (11) 공개번호 (Patent Number) : 1259773 (2000.07.12)
- (11) 공고번호 (Firm Number) : 1157817
- (13) 문헌종별 (Kind of Document) : C (특허부여공보)
[문헌종류코드보기](#)
- (21) 출원번호 (Application Number) : 1999117804 (1999.08.14)
- (45) 등록일 (Regist Date) : 2004.07.14
- 등록공고일 (Regist Firm Date) : 2004.07.14
- (71) 출원인 (Applicant) : Huizhou TCL Jinneng Battery Co., Ltd.
惠州TCL金能电池有限公司
- (72) 발명자 (Inventor) : Guo Chuntai
郭春泰
- (73) 대리인 (Attorney) : chen tian
罗晓林
- (57) 요약 (영문) (Abstract) : The invention provides a composite polymer electrolyte film and the method making secondary polymer lithium battery by this film. The characteristics of composite polymer electrolyte film are, the middle film is microporous barrier and has better mechanical property and heat stability, the outer film has stronger caking property and ionic conducting capability. The advantages are, good safety, no micro short, stronger discharging capability in large current, simple making method of film and polymer lithium battery, easy to be commercialization.
- 요약 (중국어) (Abstract) : 本发明提供了复合聚合物电解质膜及其应用该膜制造二次聚合物锂电池方法。复合聚合物电解质膜的特点是，中间膜为微孔膜具有较好的力学能和热稳定性，外层膜具有较强的粘接性和离子导电能力。应用此类复合聚合物电解质隔膜所制造的二次聚合物锂电池，安全性好，无微短路，大电流放电能力强，简单膜和聚合物锂电池的制作方法，易于商业化。
- (51) 국제특허분류 (IPC) : H01M-010/40
- 중국분류기호 (Category Class) : 38G
- (31) 우선권번호 (Priority Number) : -
- 본특허를 우선권으로 한 특허 : -
- (85) 번역문 제출일 : -
Date of Submission of Translation
- (86) 국제출원번호 (PCT Appl. Number) : -
- (87) 국제공개번호 (PCT Pub. Number) : -
- (57) 대표청구항 (Exemplary Claim) : -

X.
D₁

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

H01M 10/40

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99117804.1

[43]公开日 2000年7月12日

[11]公开号 CN 1259773A

[22]申请日 1999.8.14 [21]申请号 99117804.1

[71]申请人 惠州 TCL 金能电池有限公司

地址 516003 广东省惠州市江北 TCL 云山工业区
9 号楼 3 楼

[72]发明人 郭春泰

[74]专利代理机构 广东省惠州市专利事务所

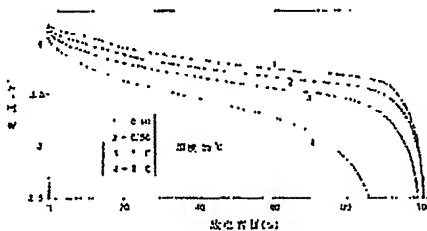
代理人 陈 恬

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 5 页

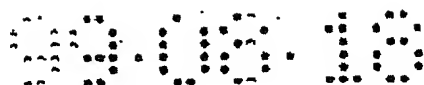
[54]发明名称 复合聚合物电解质膜及用此膜制造的锂电池

[57]摘要

本发明提供了复合聚合物电解质膜及其应用该膜制造二次聚合物锂电池的方法。复合聚合物电解质膜的特点是,中间膜为微孔膜具有较好的力学性能和热稳定性,外层膜具有较强的粘接性和离子导电能力。应用此类复合聚合物电解质隔膜所制造的二次聚合物锂电池,安全性好,无微短路,大电流放电能力强并且膜及聚合物锂电池的制造方法简单,易于工业化。



ISSN 1000-8427 4



权 利 要 求 书

1. 复合聚合物电解质膜，该膜的主要特征是，它包括：

- (1) 该复合聚合物电解质膜具有多层结构；
- (2) 外层膜的聚合物为重均分子量大于 500000 g/mole 且具有粘接性质的聚偏氟乙烯 (PVdF)，PVdF + 聚丙烯睛 (PAN) 混合物，其中 PAN 的含量为 2 - 15 wt.%；
- (3) 外层膜的聚合物也可 PVdF+HFP，其中 HFP (六氟丙烯) 的含量为 26 - 30 wt. %，或 (PVdF+HFP，其中 HFP 的含量为 26 - 30 wt.%) + 2 - 15wt.% PAN 的混合物；
- (4) 外层膜中含有 5 - 35% 的 Al_2O_3 或 SiO_2 无机物粉末作为稳定剂；
- (5) 内层膜为聚丙烯 (PP) 微孔薄膜或聚乙烯 (PE) 微孔薄膜或 PP+PE 复合微孔薄膜或有纺，无纺的织物多孔隔膜；
- (6) 外层膜为微孔或无孔薄膜。

2. 根据权利要求 1 所述的复合聚合物电解质膜的制备方法，当使用权利要求 1 中 (2) 所述的聚合物时，其主要特征是，它包括：

- (1) 将权利要求 1 中 (2) 所要求的聚合物溶解在丙酮或丙酮+10 wt.% 丁醇或 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶剂中，加入 5 - 35% 的 Al_2O_3 或 SiO_2 无机物粉末，得到均匀混合物，混合物在密闭的环境中静止大于 24 小时，直到形成胶体；
- (2) 将该胶体涂敷在权利要求 1 中 (5) 所述的内层膜两侧，作为外层膜，制成复合膜的湿膜；
- (3) 将该复合膜的湿膜在甲醇或乙醇液体中把溶剂萃取出，干燥后成为复合聚合物膜；再灌入电解液，即制成复合聚合物电解质膜。

3. 根据权利要求 1 所述的复合聚合物电解质膜，其特征是，当权利要求 2 中

- (1) 所述的混合物中稳定剂 Al_2O_3 或 SiO_2 无机物粉末含量在 15 - 30 wt.%

时，可单独制成单层聚合物电解质膜。

4. 根据权利要求 1 所述的复合聚合物电解质膜的制备方法，当使用权利要求 1 中 (3) 所述的聚合物时，其主要特征是，它包括：

- (1) 将权利要求 1 中 (3) 所要求的聚合物溶解在丙酮或 NMP 溶剂中进行混制成混合物；
- (2) 在该混合物中加入 5 ~ 35 wt.% 的 SiO_2 或 Al_2O_3 无机粉料稳定剂进行再混制成均匀的浆料；
- (3) 将该浆料涂敷在权利要求 1 中 (5) 所要求的内层膜两侧，作为外层膜，制成复合膜的湿膜；
- (4) 在室温环境中自然干燥 或在 140 摄氏度真空干燥 20 分钟，成为复合聚合物膜；再灌入电解液，即制成复合聚合物电解质膜。

5. 应用根据权利要求 2 或 4 所述的复合聚合物电解质膜制造聚合物锂电池的方法，其主要特征是，它包括：

- (1) 将电极正极片和负极片直接粘接在权利要求 2 中 (2)，或 4 中 (3) 所述的湿膜两侧，在非溶剂液体中将溶剂萃取出，在摄氏 60 度下真空干燥；在干燥的环境下灌入一定数量的电解液 1M $\text{LiPF}_6 + \text{EC}:\text{DMC}(1:1)$ ；
- (2) 将权利要求 2 中 (3) 或 4 中 (4) 所述的复合聚合物膜夹在电极正极片和负极片之间，经热压复合成一体，在干燥的环境下灌入一定量的电解液 1M $\text{LiPF}_6 + \text{EC}:\text{DMC}(1:1)$ ；
- (3) 采用金属壳或经模压成型的金属塑料复合包装膜包装。

复合聚合物电解质膜及用此膜制造的锂电池

本发明涉及二次聚合物锂电池。

随着现代信息及通讯产业的迅速发展，特别是移动通讯和便携式计算机的普及，形成了对高能电池的强烈需求。世界各国都在积极发展体积小，重量轻，能量高的电池。液体电解质锂离子电池已经在上述领域获得了广泛的应用。固体，特别是胶体聚合物锂离子电池的研究和发展现已接近实用化水平。聚合物锂离子电池的性能在许多方面优于液体电解质锂离子电池，例如：其重量能量密度高，电池制造工艺简单，形状灵活性大，可制成厚度小于1毫米的电池，无液体泄漏，保存时间长，以及不产生反应气体等。

锂电池和锂离子电池（以下统称为锂电池）是一种电化学装置。在充电和放电的过程中，来自锂金属或含锂嵌入式化合物的锂离子，通过一种离子导电物质在电池的正极和负极之间穿梭，同时电子通过外电路在正极和负极之间做相应的运动。聚合物锂电池与液态电解质锂电池的区别是它的电解质是一种固态或胶体状态的聚合物膜，该聚合物膜并兼作隔膜。聚合物电解质膜的制备技术是聚合物锂电池技术的核心。这种聚合物电解质膜应具备较高的常温离子导电能力，较宽的电化学窗口，良好的可加工性能和与电极的相容性能。聚合物电解质大致可归纳为以下四种：（1）不含任何液体的体系，在该体系中导电相的形成是由于含锂盐溶解或离解在极性聚合物基体中所致。

（2）凝胶态聚合物电解质，将含锂盐溶解或离解在一种极性液体中，然后加入非活性的聚合物以保证其力学稳定性。（3）塑化态聚合物电解质，此类聚合物电解质原则上也是一种胶态聚合物电解质，但是通常在其基体中保留少量的具有很高介电常数的溶剂以提高导电率。（4）离子橡胶，此类聚合物电解质是一种低温熔盐经加入少量高分子聚合物使其成为一种离子导电物质。第一和第四类聚合物电解质仍处于发展阶段。第二和第三类电解质的发展已近实用水平。美国贝尔通信研究院（BELL CORE, USA）1994年公布了一种塑化态聚合物电解质的制备方法（US Patent 5296318）。他们使用聚偏氟乙烯（PVdF）和六氟丙烯（HFP）的共聚物以及含锂盐 LiPF_6 ，碳酸丙烯酯

(PC), 碳酸乙烯酯 (EC) 的混合物制成凝胶态聚合物电解质膜。HFP 在共聚物中的含量不超过 25 wt.%, 并且用此膜制成如美国专利 (US Patent 5196279) 所述的锂电池。加入 HFP 的目的是为了控制结晶度, 形成一部分非晶体来提高体系的吸液能力, 以提高电导率。但是此种共聚物电解质膜的致命缺点是当 HFP 含量高于 20 wt.% 时, 在电池中其力学性能和热稳定性急剧降低。从而导致电池性能恶化, 甚至导致电池失控。即使 PVdF+HFP 共聚物中 HFP 的含量达到 25%, 其吸收的液体电解质的数量也是有限的, 该胶体的电导率只达到 $10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$, 满足不了实用电池的要求, 没有实用性。此外, 聚丙烯腈 (PAN) (US Patent 5219679), 聚氯乙烯 (PVC) (US Patent 5252413), 氧化聚乙烯 (PEO) (Solid State Ionics 61(85) 1996) 类胶态聚合物电解质也用于锂电池。但它们的常温导电性差, 制备工艺相对复杂或对环境湿度要求苛刻, 电池的大电流充放电性能不能满足现代电器的要求。

本发明的目的是克服上述技术的缺点, 提供新型复合聚合物电解质膜, 并提供应用此种复合聚合物电解质膜制造聚合物锂电池的方法。

本发明的复合聚合物电解质膜是一种多层结构的复合膜, 由两外层膜及中间膜组成。中间膜是一种具有较高热稳定性和力学性能的微孔膜, 在中间膜的两侧复合有具有粘接性的微孔或无孔聚合物薄膜。外层膜主要起与电极粘性相容的作用。

复合聚合物电解质膜及应用此膜制造聚合物锂电池的方法如下:

方法 A. 将重均分子量为 $>500000 \text{ g/mole}$ 的聚偏氟乙烯 (PVdF), 或 PVdF + 2 - 15 wt.% PAN 的混合物, 溶于纯丙酮或丙酮+10 wt.% 丁醇溶剂中。聚合物在溶液的浓度为 5 - 35 wt.%. 然后加入 5 ~ 35 wt.% 的 SiO_2 或 Al_2O_3 无机物粉末作为稳定剂, 充分混匀。在密封容器中让该混合物静止存放在温度为 40 - 60 摄氏度的大气环境中 >24 小时。直到混合物逐渐变为凝胶体。将该凝胶体涂敷在厚度为 0.02 毫米聚丙烯 (PP) 微孔薄膜或聚乙烯 (PE) 微孔薄膜或 PP+PE 复合微孔薄膜或有纺, 无纺的织物多孔隔膜的一侧, 涂敷厚度一般为 0.005 - 0.05 毫米, 制成湿膜。也可以将该凝胶体涂敷在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜或玻璃表面直接制成厚度一般为 0.04 - 0.15 毫米单层湿膜。然后将湿膜浸入甲醇或乙醇等非溶剂性溶剂中萃取溶剂, 5 - 10 秒钟后取出。

在 40 - 50 摄氏度环境中自然干燥或真空干燥 1 - 5 小时，制成具有多层结构的复合聚合物膜。膜中的微孔是均匀分布的。将一定量的电解质如 $1\text{M LiPF}_6 + \text{EC:DMC}(1:1)$ 灌入复合聚合物膜，即成为复合聚合物电解质膜。

方法 B. 取重量浓度比为 15 : 1 的丙酮或 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 溶剂和 PVdF+HFP，其中 HFP 的含量为 26 - 30 wt. %，或 (PVdF+HFP，其中 HFP 的含量为 26 - 30 wt. %) + 2 - 15 wt. % PAN 的混合物进行混制。然后在该混合物中加入 5 ~ 35 wt. % 的 SiO_2 或 Al_2O_3 无机粉料稳定剂进行再混制成均匀的浆料。将该浆料涂敷在厚度为 0.02 毫米聚丙烯 (PP) 微孔薄膜或聚乙烯 (PE) 微孔薄膜或 PP+PE 复合微孔薄膜或有纺，无纺的织物多孔隔膜的两侧，涂敷厚度一般为 0.005 - 0.02 毫米，制成湿膜。湿膜在室温环境中自然干燥或在 140 摄氏度真空干燥 20 分钟，即制成具有多层结构的复合聚合物膜。向此种复合聚合物膜灌入电解质如 $1\text{M LiPF}_6 + \text{EC:DMC}(1:1)$ ，即成为复合聚合物电解质膜，其电导达到 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 。与方法 A 所述的复合聚合物膜的区别在于其外层膜不是微孔膜而是具有较高离子导电能力的无孔膜。

方法 C. 应用复合聚合物膜制造聚合物锂电池：

正极：72 wt. % LiCoO_2 (LiMn_2O_4 , LiNiO_2 或其它含锂嵌入式化合物)，8 wt. % PVdF 或 PVdF+HFP 热胶粘接剂，2 wt. % 乙炔活性碳 以及 18 wt. % 的 NMP 或丙酮混制成均匀的浆体，并涂敷在厚度为 0.02 毫米的 Al 箔一侧或厚度为 0.05 毫米的穿孔 Al 带或 Al 网的两侧。涂敷层厚度一般为 0.1 - 0.2 毫米。在 60 - 150 摄氏度下干燥，使 NMP 或丙酮蒸发。然后切制成电极正极片。

负极：85 wt. % 石墨，8 wt. % PVdF 或 PVdF+HFP 热胶类粘接剂，2 wt. % 乙炔活性碳 以及 15 wt. % 的 NMP 或丙酮混制成均匀的膏体，并涂敷在厚度为 0.02 毫米的 Cu 箔一侧或厚度为 0.05 毫米的穿孔 Cu 带或 Cu 网的两侧。涂敷厚度一般为 0.06 - 0.20 毫米。在 60 - 150 摄氏度下干燥，使 NMP 或丙酮蒸发。然后切制成电极负极片。

将电极正极片和电极负极片直接粘在方法 A 或方法 B 中所述的湿膜两侧，然后浸泡在甲醇或乙醇中约 10 秒钟。取出后在摄氏 60 度下真空干燥 30 分钟。在干燥的环境下（如手套箱）灌入一定数量的电解液 $1\text{M LiPF}_6 + \text{EC:DMC}(1:1)$ ，将其装入金属壳（不锈钢，镀镍）或密封在经模压成

型的金属塑料复合包装膜中，成为电池。

另外，也可以将方法 A 或方法 B 中所述的复合聚合物膜夹在电极正极片和负极片之间，经 130 - 150 摄氏度热压复合成一体，在干燥的环境下（如手套箱）灌入一定数量的电解 $1\text{MLiPF}_6 + \text{EC}:\text{DMC}(1:1)$ ，将其装入金属壳（不锈钢，镀镍）或密封在经模压成型的金属塑料复合包装膜中，成为电池。

本发明对比现有技术具有下述优点：本发明的复合聚合物电解质膜的力学性能和热稳定性好，常温导电率高，应用此复合聚合物电解质膜制造聚合物锂电池工艺方法简单。

图 1 是采用本发明方法 A 中所述的复合聚合物膜，按照本发明方法 C 中所述的直接粘接方法所制造的聚合物锂离子电池的充放电线；

图 2 是采用本发明方法 A 中所述的复合聚合物膜，按照本发明方法 C 中所述的直接粘接方法所制造的聚合物锂离子电池的倍率放电曲线；

图 3 是采用本发明方法 A 中所述的复合聚合物膜，按照本发明方法 C 中所述的热压复合方法所制备的聚合物锂离子电池的充放电线；

图 4 是采用本发明方法 B 中所述的复合聚合物膜，按照本发明方法 C 中所述的直接粘接方法所制备的聚合物锂离子电池的充放电线；

图 5 是采用本发明方法 B 中所述的复合聚合物膜，按照本发明方法 C 中所述的热压复合方法所制备的聚合物锂离子电池的充放电线。

为了更清楚地说明本发明，列举以下应用实例。但这些应用实例对本发明的适用范围无任何限制。

实施例 1

采用本发明方法 A 中的复合聚合物膜，按照本发明方法 C 中的直接粘接方法所制造的聚合物锂离子电池。电解液选用 $1\text{MLiPF}_6 + \text{EC}:\text{DMC}(1:1)$ ，正极活性物质为 LiCoO_2 ，负极活性物质为 MCMB25-28（微碳小球石墨）。5 片单体电池经并联后密封在铝塑复合包装膜中。电池在 1C 时的放电容量超过在 0.1C 时容量的 90%。电池的主要参数和性能如下：

$\text{LiCoO}_2 : \text{MCMB25-28} = 2 : 1$ （重量）

正极厚度：0.20mm（包括集电极 Al 网）

负极厚度：0.20mm（包括集电极 Cu 网）

复合膜厚度：0.06 mm (单侧 PVdF 微孔膜：0.02mm; PP 微孔膜：0.02mm)

充电截止电压：4.2 V

放电截止电压：2.8 V

充电电流：0.4A

放电电流：0.4 A

倍率放电电流：0.08 A (0.1C), 0.4 A (0.5C), 0.8 A (1C), 1.6 A (2C)

电池容量：880 mAh (0.5C)

充放电曲线如图 1 所示，倍率放电曲线如图 2 所示。

实施例 2

采用本发明方法 A 中的复合聚合物膜，按照本发明方法 C 中的热压复合方法所制备的聚合物锂离子电池。电解液选用 1M LiPF₆+EC:DMC(1:1)，正极活性物质为 LiCoO₂，负极活性物质为 MCMB25-28 (微碳小球石墨)。5 片单体电池经并联后密封在铝塑复合包装膜中。电池的主要参数：

LiCoO₂ : MCMB25-28 = 2 : 1 (重量)

正极厚度：0.18mm (包括集电极 Al 网)

负极厚度：0.19mm (包括集电极 Cu 网)

复合膜厚度：0.06 mm (单侧 PVdF 微孔膜：0.02mm; PP 微孔膜：0.02mm)

充电截止电压：4.2 V

放电截止电压：2.5 V

充电电流：0.25 A

放电电流：0.25A

电池容量：1015 mAh (0.25C)

充放电曲线如图 3 所示。

实施例 3

采用本发明方法 B 中的复合聚合物膜，按照本发明方法 C 中的直接粘接方法所制备的聚合物锂离子电池。电解液选用 1M LiPF₆+EC:DMC(1:1)，正极活性物质为 LiCoO₂，负极活性物质为 MCMB25-28 (微碳小球石墨)。5 片单体电池经并联后密封在铝塑复合包装膜中。电池的主要参数和性能如下：

LiCoO₂ : MCMB25-28 = 2 : 1 (重量)

正极厚度：0.15mm (包括集电极 Al 网)

负极厚度：0.16mm (包括集电极 Cu 网)

复合膜厚度：0.06 mm (单侧 PVdF 微孔膜：0.02mm; PP 微孔膜: 0.02mm)

充电截止电压：4.2 V

放电截止电压：2.5 V

充电电流：0.2 A

放电电流：0.2A

电池容量：1100 mAh (0.2C)

充放电曲线如图 4 所示。

实施例 4

采用本发明方法 A 中的复合聚合物膜，按照本发明方法 C 中的热压复合方法所制备的聚合物锂离子电池。电解液选用 1M LiPF₆+EC:DMC(1:1)，正极活性物质为 LiCoO₂，负极活性物质为 MCMB25-28 (微碳小球石墨)。5 片单体电池经并联后密封在铝塑复合包装膜中。电池的主要参数和性能如下：

LiCoO₂：MCMB25-28 = 2 : 1 (重量)

正极厚度：0.15mm (包括集电极 Al 网)

负极厚度：0.16mm (包括集电极 Cu 网)

复合膜厚度：0.06 mm (单侧 PVdF 微孔膜：0.02mm; PP 微孔膜: 0.02mm)

充电截止电压：4.2 V

放电截止电压：2.5 V

充电电流：0.2 A

放电电流：0.2A

电池容量：1080 mAh (0.2C)

充放电曲线如图 5 所示。

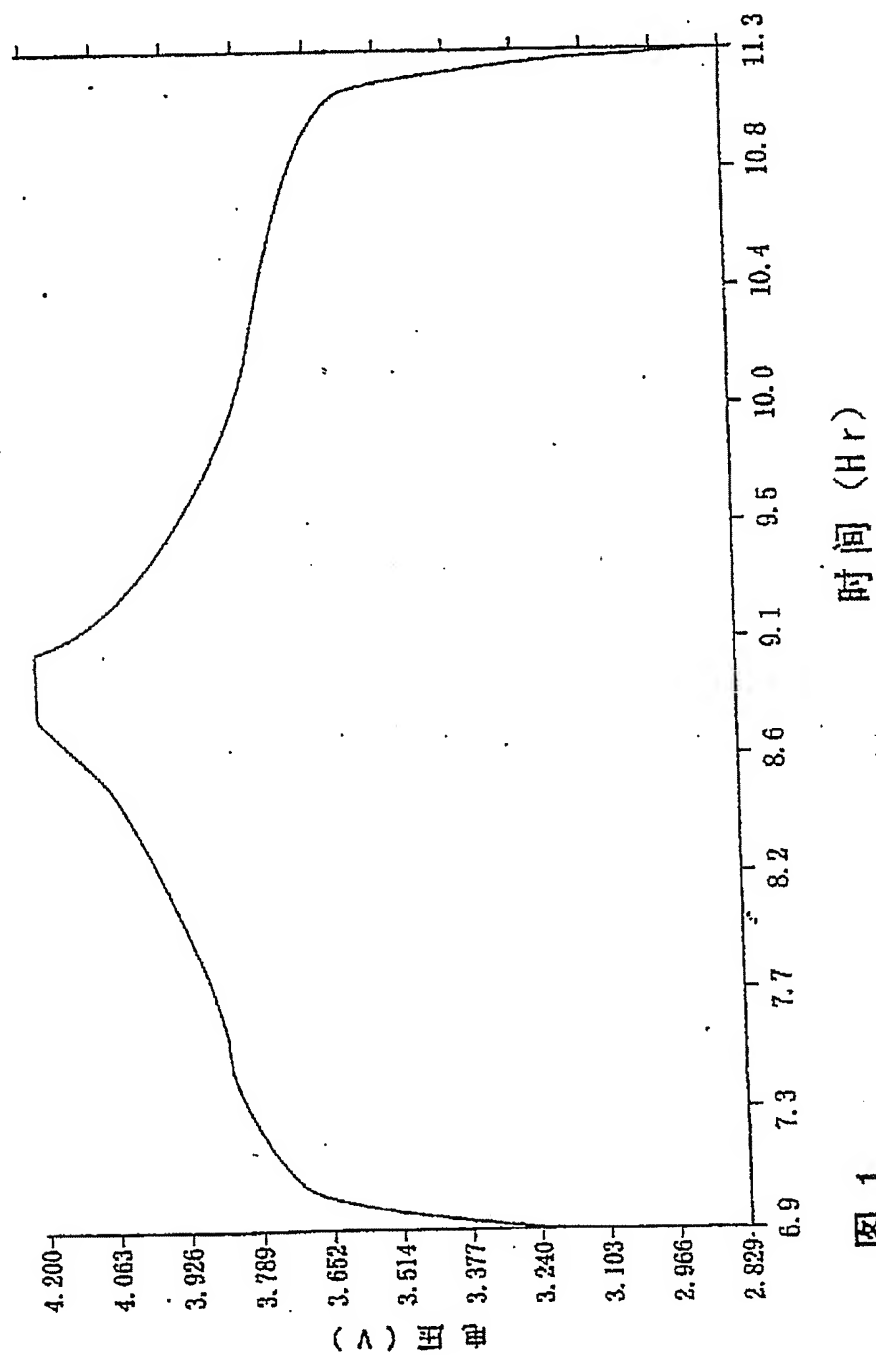


图 1

(A) 图

99.03.13

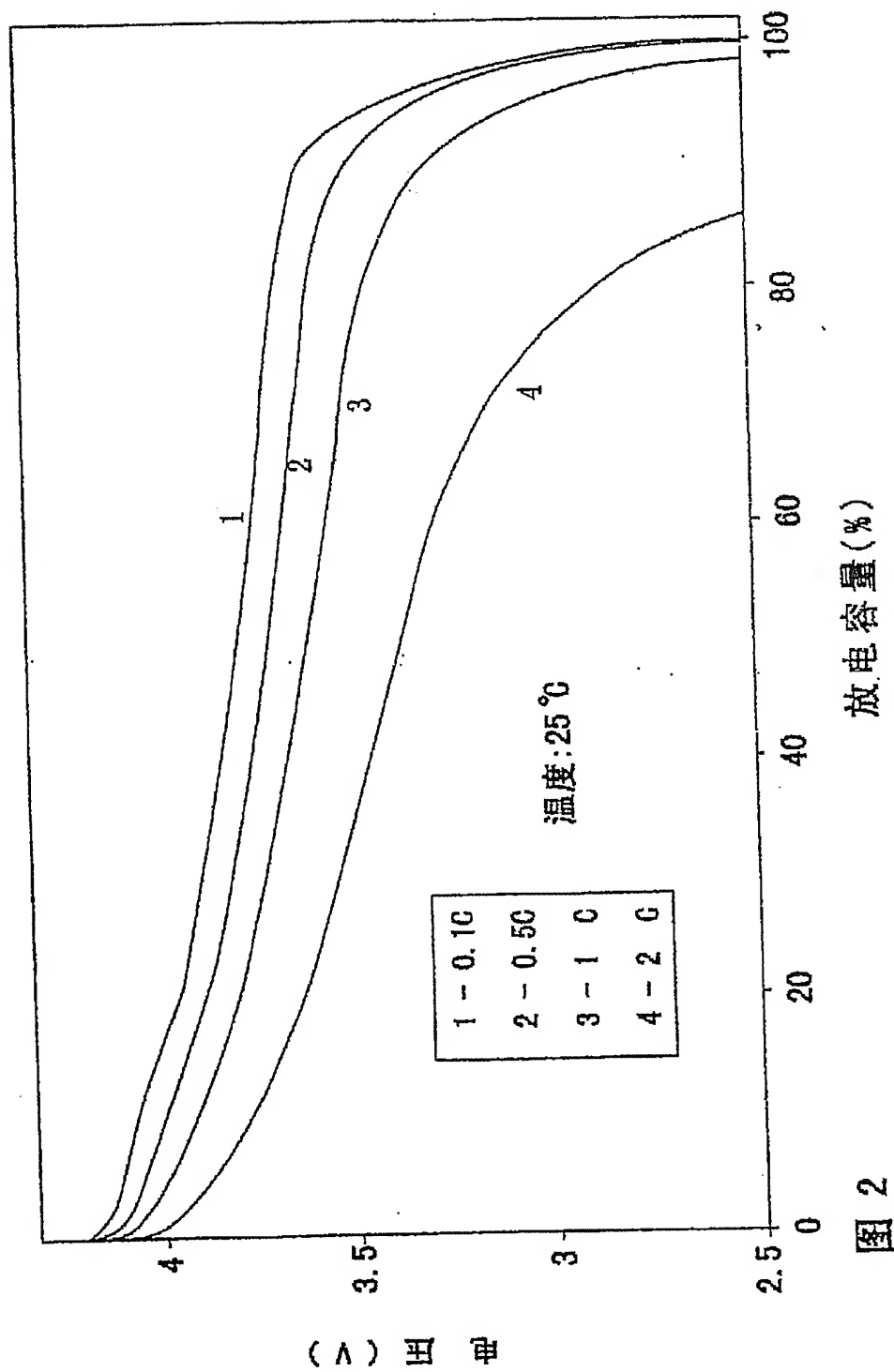
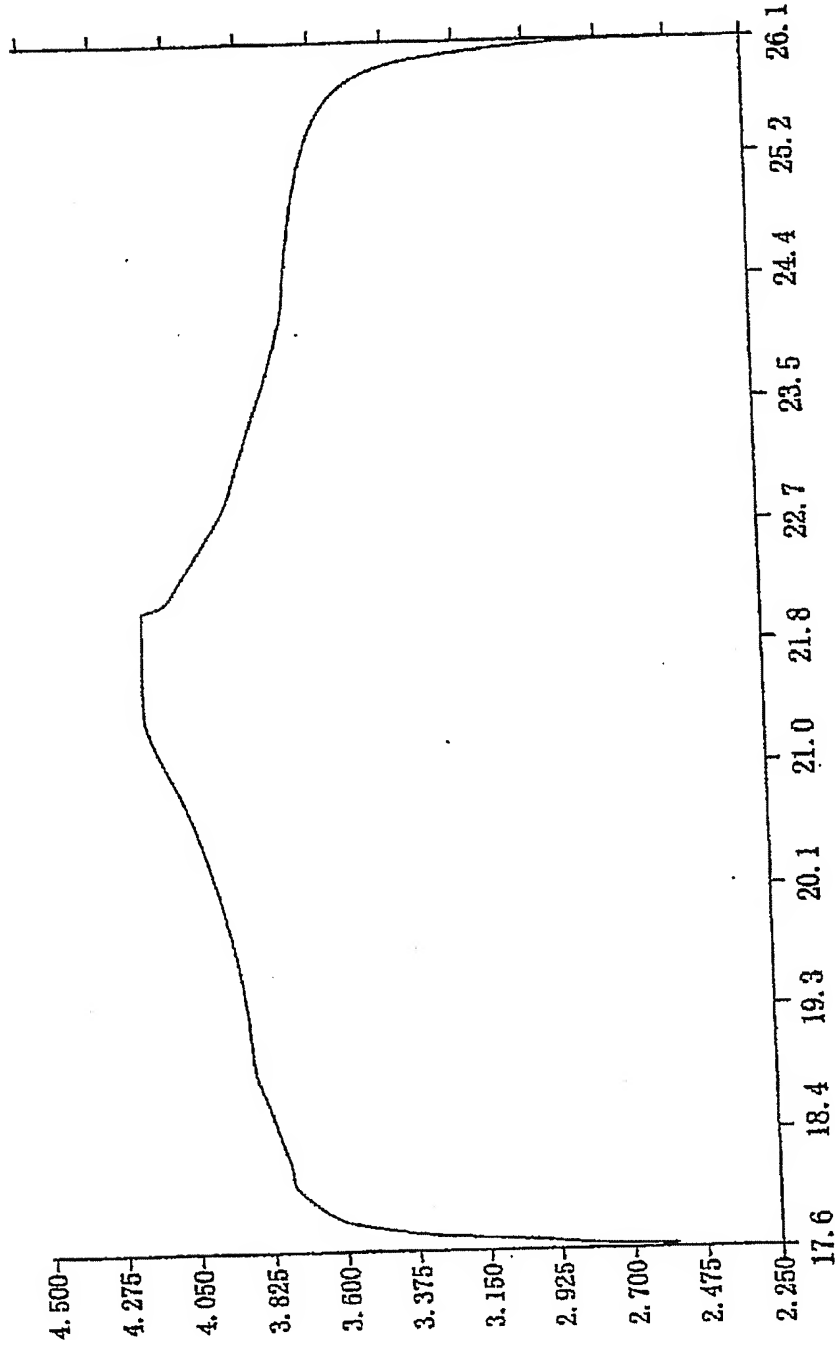


图 2

000000



(A) 图 册

时间 (Hr)

图 3

00.03.13

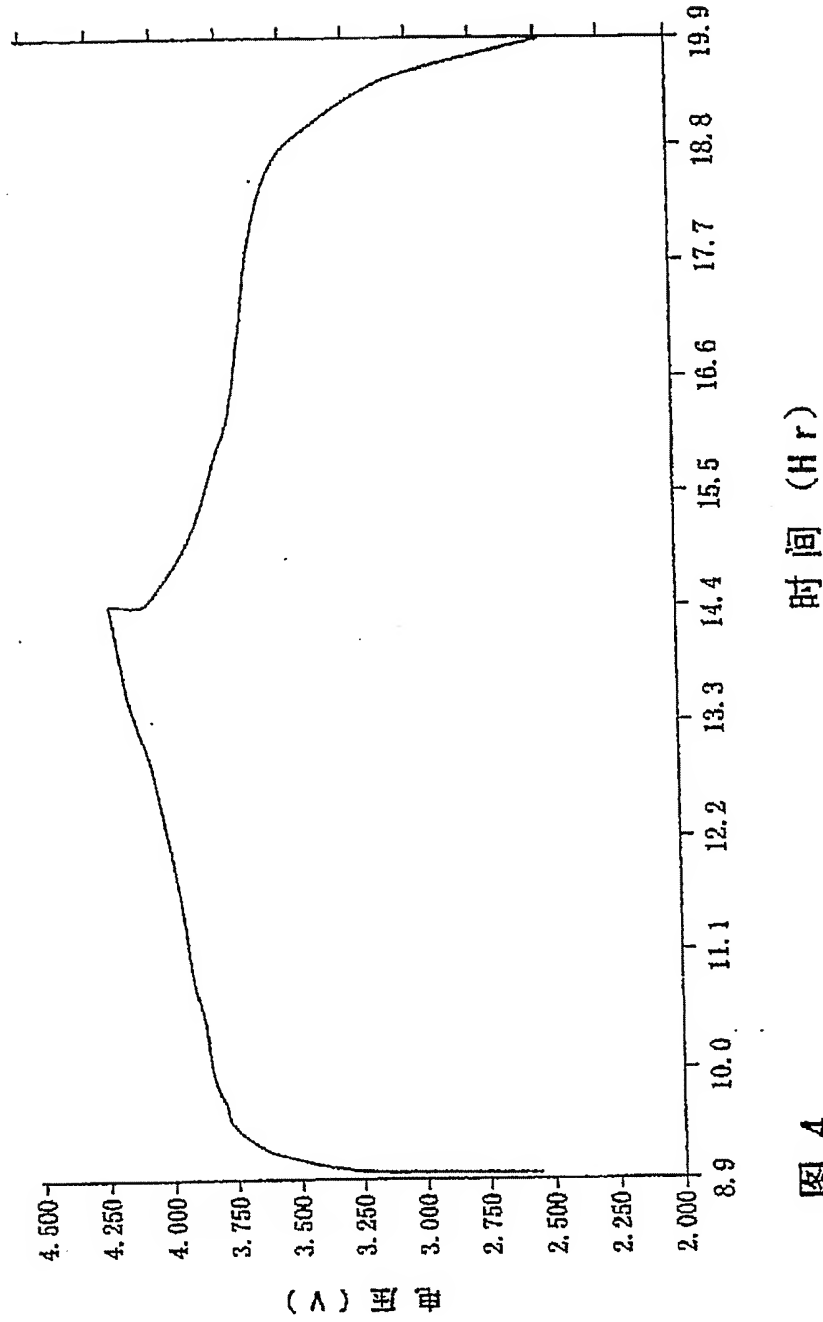


图 4

09.03.18

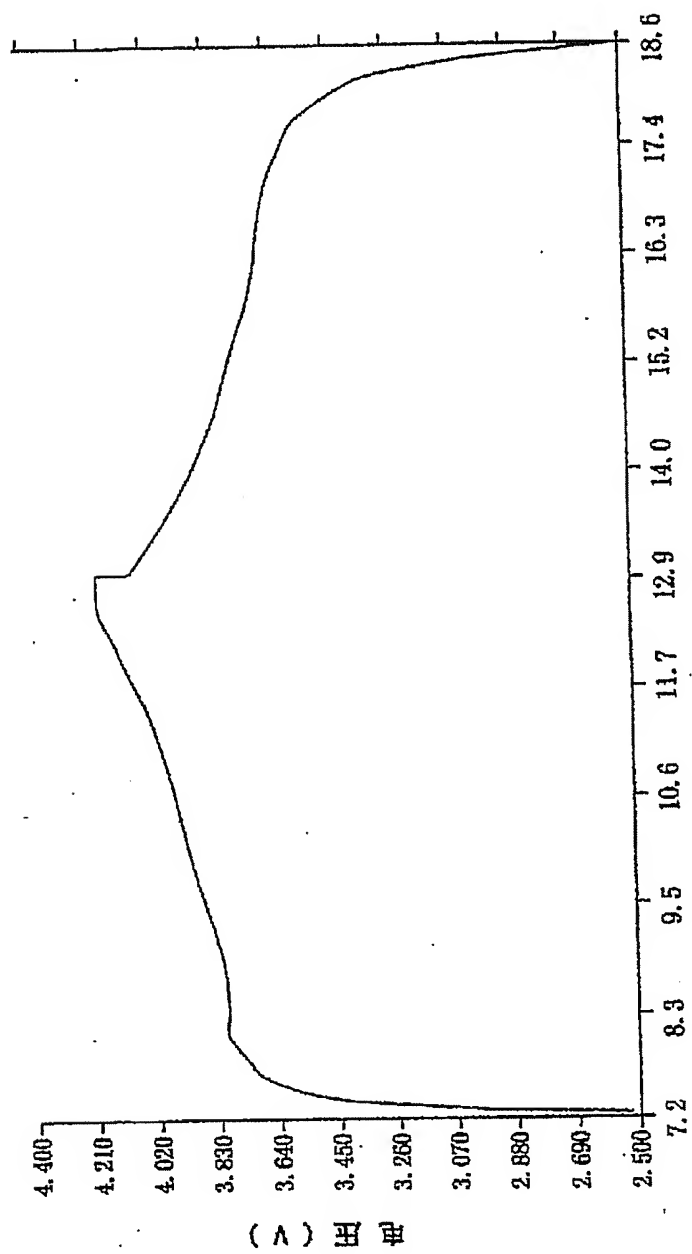


图 5 时间 (Hr)

图 5